

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-332075

(43)Date of publication of application : 21.11.2003

(51)Int.Cl.

H05B 33/14  
C08G 61/12  
C09K 11/06  
G02F 1/13357  
H01L 31/04  
H01L 31/08  
H01L 51/10  
H05B 33/22

(21)Application number : 2002-141363

(71)Applicant : TOKYO INST OF TECHNOL  
SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.05.2002

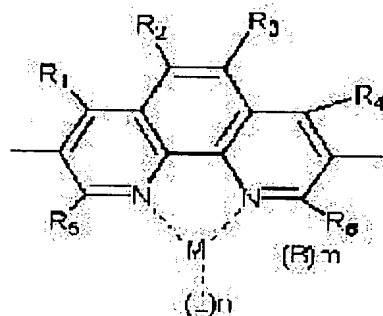
(72)Inventor : YAMAMOTO RYUICHI  
YASUDA TAKAMARO  
SEKINE CHIZU

## (54) LIGHT EMITTING ELEMENT USING POLYMERIC MATERIAL

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new photoelectron element using a compound having a phenanthroline metal complex structure and allowing a layer made of the compound in the element formable by a coating method.

SOLUTION: The photoelectron element uses polymeric compound containing repeated units represented by following formula. Here, R1 to R6 are each hydrogen atom, fluorine atom, alkyl group, alkoxy group, alkylthio group, aryl group, aryloxy group, arylthio group, arylalkyl group, arylalkoxy group, arylalkenyl group, arylalkynyl group, substituted silyl group, alkylamino group, arylamino group, monovalent heterocyclic ring group, carboxyl group, substituted carboxyl group, or cyano group. M is a metal atom or a metal ion, L is a ligand coordinated in M, and n is integer of 0 to 3. B is counter ion, and m is integer of 0 to 3.



(1)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-332075

(P2003-332075A)

(43) 公開日 平成15年11月21日 (2003. 11. 21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード (参考)
H 0 5 B 33/14		H 0 5 B 33/14	B 2 H 0 9 1
C 0 8 G 61/12		C 0 8 G 61/12	3 K 0 0 7
C 0 9 K 11/06	6 8 0	C 0 9 K 11/06	6 8 0 4 J 0 3 2
G 0 2 F 1/13357		G 0 2 F 1/13357	5 F 0 5 1
H 0 1 L 31/04		H 0 5 B 33/22	B 5 F 0 8 8

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 15 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-141363 (P2002-141363)

(22) 出願日 平成14年5月16日 (2002. 5. 16)

(71) 出願人 391012316

東京工業大学長

東京都目黒区大岡山2丁目12番1号

(71) 出願人 000002093

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 山本 隆一

神奈川県横浜市都筑区荏田南四丁目26番18号

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

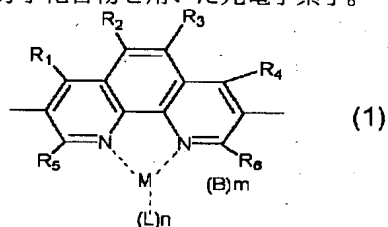
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子材料を用いた光電子素子

(57) 【要約】

【課題】フェナントロリン金属錯体構造を持つ化合物を用いた光電子素子であって、該素子における該化合物からなる層を塗布法により形成しうる新規な光電子素子を提供する

【解決手段】 下記式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物を用いた光電子素子。

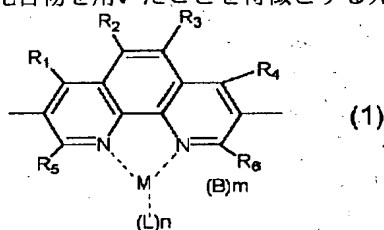


[R<sub>1</sub> ~ R<sub>6</sub> は水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換シリル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カル

ボキシ基またはシアノ基である。Mは金属原子または金属イオンであり、LはMに配位する配位子であり、nは0~3の整数。Bは対イオンであり、mは0~3の整数。]

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】下記式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物を用いたことを特徴とする光電子素子。



〔ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  および  $R_6$  はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換シリル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基である。Mは金属原子または金属イオンであり、LはMに配位する配位子であり、nは0～3の整数である。Bは対イオンであり、mは0～3の整数である。〕

【請求項2】Lが、カルボニル配位子、アセテート配位子、カルボキシ基配位子、アルキル配位子、アルケン配位子、アルキン配位子、アルコキシ配位子、アミン配位子、イミン配位子、ニトリル配位子、イソニトリル配位子、ホスフィン配位子、ホスフィンオキシド配位子、ホスファイト配位子、エーテル配位子、スルホン配位子、スルホキシド配位子、スルフィド配位子または複素環配位子であることを特徴とする請求項1記載の光電子素子。

【請求項3】高分子化合物が、さらに下記式(2)で示される繰り返し単位を含むことを特徴とする請求項1または2記載の光電子素子。



〔ここでA rはアリーレン基または2価の複素環基を示す。〕

【請求項4】高分子化合物が、式(1)で示される繰り返し単位と、式(2)で示される繰り返し単位とが交互に結合した高分子化合物であることを特徴とする請求項3記載の光電子素子。

【請求項5】上記式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物を含有する層を有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光電子素子。

【請求項6】光電子素子が発光素子であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光電子素子。

【請求項7】光電子素子がスイッチング素子であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光電子素子。

【請求項8】光電子素子が光電変換素子であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光電子素子。

【請求項9】光電子素子が光電導性を利用した光センサーであることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光電子素子。

【請求項10】光電子素子が太陽電池であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光電子素子。

【請求項11】請求項6に記載の発光素子を用いたことを特徴とする面状光源。

【請求項12】請求項6に記載の発光素子を用いたことを特徴とするセグメント表示装置。

10 【請求項13】請求項6に記載の発光素子を用いたことを特徴とするドットマトリクス表示装置。

【請求項14】請求項6に記載の発光素子をバックライトとすることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項15】請求項7に記載のスイッチング素子から主に構築されるアクティブマトリクス駆動回路を有する液晶または発光表示装置。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は高分子材料を用いた光電子素子に関する。

【0002】

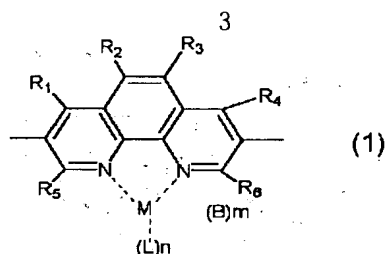
【従来の技術】従来より、フェナントロリン骨格を有する金属錯体構造(以下、フェナントロリン金属錯体構造ということがある)を持つ低分子化合物が、光電子素子用の発光材料、電荷輸送材料等として用いられている(例えば、特開平8-319482号公報)。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】光電子素子の製造においてその層を形成する方法としては、真空蒸着法よりも、塗布法が、大面積の層の形成が容易であり、製造プロセスが簡単であるなどの利点を有するため望ましいとされている。しかしながら、上記のフェナントロリン金属錯体構造をもつ低分子化合物を用いて光電子素子における該化合物からなる層を形成する方法としては、通常は真空蒸着法しか使用されず、塗布法の使用は困難であった。本発明の目的は、フェナントロリン金属錯体構造を持つ化合物を用いた光電子素子であって、該素子における該化合物からなる層を塗布法により形成しうる新規な光電子素子を提供することにある。

40 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、フェナントロリン金属錯体構造を持つ高分子化合物である、下記式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物が、光電子素子用の発光材料、電荷輸送材料として使用可能であり、該素子の層を塗布法により形成できることを見出し、本発明を完成した。即ち本発明は、下記式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物を用いた光電子素子に関する。



【ここで、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  および  $R_6$  はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換シリル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基である。Mは金属原子または金属イオンであり、LはMに配位する配位子であり、nは0～3の整数である。Bは対イオンであり、mは0～3の整数である。】

#### 【0005】

【発明の実施の形態】本発明の光電子素子に使用される高分子化合物は、上記一般式(1)で示される繰り返し単位を1種類以上含むものである。

【0006】上記一般式(1)における $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$  および  $R_6$  はそれぞれ独立に水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換シリル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、1価の複素環基、カルボキシ基、置換カルボキシ基またはシアノ基である。上記アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基等の水素原子の一部はフッ素原子に置換されていてもよい。

【0007】ここに、アルキル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、i-プロピル基、ブチル基、i-ブチル基、t-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基、ラウリル基などが挙げられ、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、3,7-ジメチルオクチル基が好ましい。

【0008】アルコキシ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロピルオキシ基、i-プロピルオキシ基、ブトキシ基、i-ブトキシ基、t-ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、ヘプチルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、ノニル

オキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基、ラウリルオキシ基などが挙げられ、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、3,7-ジメチルオクチルオキシ基が好ましい。

【0009】アルキルチオ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1～20程度であり、具体的には、メチルチオ基、エチルチオ基、プロピルチオ基、i-プロピルチオ基、ブチルチオ基、i-ブチルチオ基、t-ブチルチオ基、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、シクロヘキシルチオ基、ヘプチルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、ノニルチオ基、デシルチオ基、3,7-ジメチルオクチルチオ基、ラウリルチオ基などが挙げられ、ペンチルチオ基、ヘキシルチオ基、オクチルチオ基、2-エチルヘキシルチオ基、デシルチオ基、3,7-ジメチルオクチルチオ基が好ましい。

【0010】アリール基とは、芳香族炭化水素から、水素原子1個を除いた原子団であり、アリール基には、縮合芳香族多環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合多環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものが含まれる。アリール基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル基( $C_1 \sim C_{12}$  は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。)、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル基、1-ナフチル基、2-ナフチル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル基が好ましい。

【0011】アリールオキシ基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェノキシ基、1-ナフチルオキシ基、2-ナフチルオキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェノキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェノキシ基が好ましい。

【0012】アリールアルキル基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキル基が好ましい。

【0013】アリールアルコキシ基は、炭素数は通常7～60程度であり、具体的には、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコ

キシ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシ基が好ましい。

【0014】アリアルアルケニル基としては、炭素数は通常8~60程度であり、具体的には、フェニル- $C_2 \sim C_{12}$  アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$  アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$  アルケニル基、1-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$  アルケニル基、2-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$  アルケニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$  アルケニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$  アルケニル基が好ましい。

【0015】アリアルアルキニル基としては、炭素数は通常8~60程度であり、具体的には、フェニル- $C_2 \sim C_{12}$  アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$  アルキニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_2 \sim C_{12}$  アルキニル基、1-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$  アルキニル基、2-ナフチル- $C_2 \sim C_{12}$  アルキニル基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_2 \sim C_{12}$  アルキニル基、 $C_2 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキニル基が好ましい。

【0016】置換シリル基は、アルキル基、アリアル基、アリアルアルキル基または1価の複素環基から選ばれる1、2または3個の基で置換されたシリル基をいい、炭素数は通常1~60程度である。置換シリル基としては、アルキルシリル基、(アルキル)(アリアル)シリル基等があげられる。アルキルシリル基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、炭素数は通常1~60程度であり、具体的には、メチルシリル基、エチルシリル基、プロピルシリル基、1-プロピルシリル基、ブチルシリル基、1-ブチルシリル基、t-ブチルシリル基、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、シクロヘキシルシリル基、ヘプチルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、ノニルシリル基、デシルシリル基、3、7-ジメチルオクチルシリル基、ラウリルシリル基、トリメチルシリル基、エチルジメチルシリル基、プロピルジメチルシリル基、1-プロピルジメチルシリル基、ブチルジメチルシリル基、t-ブチルジメチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、ヘプチルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、ノニルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3、7-ジメチルオクチルジメチルシリル基、ラウリルジメチルシリル基などが挙げられ、ペンチルシリル基、ヘキシルシリル基、オクチルシリル基、2-エチルヘキシルシリル基、デシルシリル基、3、7-ジメチルオクチルシリル基、ペンチルジメチルシリル基、ヘキシルジメチルシリル基、オクチルジメチルシリル基、2-エチルヘキシルジメチルシリル基、デシルジメチルシリル基、3、7-ジメチルオクチルジメチルシリル基が好ましい。(アルキル)(アリアル)シリ

ル基は、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキルシリル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキルシリル基、1-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキルシリル基、2-ナフチル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキルシリル基、フェニル- $C_1 \sim C_{12}$  アルキルジメチルシリル基、トリフェニルシリル基、トリ-p-キシリルシリル基、トリベンジルシリル基、ジフェニルメチルシリル基、t-ブチルジフェニルシリル基、ジメチルフェニルシリル基などが例示される。

【0017】アルキルアミノ基は、直鎖、分岐または環状のいずれでもよく、モノアルキルアミノ基でもジアルキルアミノ基でもよく、炭素数は通常1~40程度である。これらのアルキル基は同一でも異なってもよい。具体的には、メチルアミノ基、エチルアミノ基、プロピルアミノ基、1-プロピルアミノ基、ブチルアミノ基、1-ブチルアミノ基、t-ブチルアミノ基、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、シクロヘキシルアミノ基、ヘプチルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、ノニルアミノ基、デシルアミノ基、3、7-ジメチルオクチルアミノ基、ラウリルアミノ基などが挙げられる。これらの具体例において、すべてジ体も含まれる。これらの中で、ペンチルアミノ基、ヘキシルアミノ基、オクチルアミノ基、2-エチルヘキシルアミノ基、デシルアミノ基、3、7-ジメチルオクチルアミノ基が好ましい。

【0018】アリアルアミノ基は、炭素数は通常6~60程度のアリアル基を有しており、モノ体、ジ体でもよく、ジ体場合には同一の基でも異なる基でもよい。より具体的にはフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニルアミノ基、1-ナフチルアミノ基、2-ナフチルアミノ基などが例示され、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルフェニルアミノ基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルコキシフェニルアミノ基が好ましい。これら例にはジ体も含まれる。

【0019】1価の複素環基は、炭素数は通常4~60程度であり、具体的には、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルチエニル基、ピロリル基、フリル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルピリジル基などが例示され、チエニル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルチエニル基、ピリジル基、 $C_1 \sim C_{12}$  アルキルピリジル基が好ましい。1価の複素環基とは、複素環化合物から水素原子1個を除いた残りの原子団をいう。

【0020】置換カルボキシ基は、通常炭素数2~60程度であり、アルキル基、アリアル基、アリアルアルキル基または1価の複素環基で置換されたカルボキシ基をいい、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、1-プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、1-ブトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボ

ニル基、ヘキシロキシカルボニル基、シクロヘキシロキシカルボニル基、ヘプチルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシロキシカルボニル基、ノニルオキシカルボニル基、デシロキシカルボニル基、3, 7-ジメチルオクチルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、トリフルオロメトキシカルボニル基、ペンタフルオロエトキシカルボニル基、パーフルオロプトキシカルボニル基、パーフルオロヘキシロキシカルボニル基、パーフルオロオクチルオキシカルボニル基、フェノキシカルボニル基、ナフトキシカルボニル基、ピリジルオキシカルボニル基などが挙げられる。置換カルボキシル基の炭素数には該置換基の炭素数は含まれない。

【0021】これまで述べてきた置換基の例のうち、アルキル鎖を含む置換基においては、それらは直鎖、分岐または環状のいずれかまたはそれらの組み合わせであってもよく、直鎖でない場合、例えば、イソアミル基、2-エチルヘキシル基、3, 7-ジメチルオクチル基、シクロヘキシル基、4-C<sub>1</sub>~C<sub>12</sub> アルキルシクロヘキシル基などが例示される。さらに、置換基の例のうち、アリール基や複素環基をその一部に含む場合は、それらがさらに置換基を有していてもよい。

【0022】これらの水素原子以外の基が、長鎖置換基である場合には、良溶解性の観点から、C (炭素), N (窒素), O (酸素), S (硫黄) のいずれか原子をその総数として4以上有することが好ましく、さらに好ましくは炭素原子と窒素原子をそれらの総数で4以上有することである。

【0023】これらの中で、アルキル基、アリール基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基が好ましく、さらに好ましくはアルキルアミノ基、アリールアミノ基である。

【0024】前記式(1)におけるMは金属原子または金属イオンであり、好ましいものとして遷移金属、白金族または希土類金属から選ばれる金属原子または該金属原子の金属イオンを挙げることができる。金属原子としては、具体的には亜鉛、銅、鉄、レニウム、オスミウム、イリジウム、白金、金、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、テルビウムまたはジスプロシウムなどが挙げられる。

【0025】前記式(1)におけるLはMに配位する配位子である。Lの好ましい例としてはカルボニル配位子、アセテート配位子、カルボキシル配位子、アルキル配位子、アルケン配位子、アルキン配位子、アルコキシ配位子、アミン配位子、イミン配位子、ニトリル配位子、イソニトリル配位子、ホスフィン配位子、ホスフィンオキシド配位子、ホスファイト配位子、エーテル配位子、スルホン配位子、スルホキシド配位子、スルフィド配位子、複素環配位子等が挙げられる。さらに具体的には、カルボニル配位子としては、一酸化炭素やアセト

ン、ベンゾフェノンなどのケトン類、アセチルアセトン、アセナフトキノンのジケトン類、アセチルアセトナート、ジベンゾメチラート、テノイルトリフルオロアセトナートなどのアセトナート配位子などが例示される。アセテート配位子としては、アセト酢酸エチルアニオン、アセト酢酸プロピルアニオン等が挙げられる。カルボキシル配位子としてはメチルカルボキシラート、エチルカルボキシラート、プロピルカルボキシラート、ブチルカルボキシラート、ヘキシルカルボキシラート、ヘプチルカルボキシラート、デシルカルボキシラート等が挙げられる。アルキル配位子としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ヘプチル、デシル等が挙げられる。アルケン配位子としては例えば、エチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、デセン等が挙げられる。アルキン配位子としては、アセチレン、フェニルアセチレン、ジフェニルアセチレン等が挙げられる。アルコキシ配位子としては、メトキシ、エトキシ、プロピルオキシ、ブチルオキシ、ペンチルオキシ、ヘキシルオキシ、デシルオキシ等が挙げられる。アミン配位子としては例えば、トリエチルアミン、トリブチルアミン等が挙げられる。イミン配位子としては、ベンゾフェノンイミン、メチルエチルケトンイミン等が挙げられる。ニトリル配位子としては、アセトニトリル、ベンゾニトリル等が挙げられる。イソニトリル配位子としては、*tert*-ブチルイソニトリル、フェニルイソニトリル等が挙げられる。ホスフィン配位子としては、トリフェニルホスフィン、トリトリルホスフィン、トリシクロヘキシルホスフィン、トリブチルホスフィン等が挙げられる。ホスフィンオキシド配位子としては、トリブチルホスフィンオキシド、トリフェニルホスフィンオキシド等が挙げられる。ホスファイト配位子としては、トリフェニルホスファイト、トリトリルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリエチルホスファイト等が挙げられる。エーテル配位子としては、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等が挙げられる。スルホン配位子としては、ジメチルスルホン、ジブチルスルホン等が挙げられる。スルホキシド配位子としては、ジメチルスルホキシド、ジブチルスルホキシド等が挙げられる。スルフィド配位子としては、エチルスルフィド、ブチルスルフィド等が挙げられる。複素環配位子としては、フェニルピリジン、2-(パラフェニルフェニル)ピリジン、7-プロモベンゾ[h]キノリン、2-(4-チオフェン-2-イル)ピリジン、2-(4-フェニルチオフェン-2-イル)ピリジン、2-フェニルベンゾオキサゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾオキサゾール、2-フェニルベンゾチアゾール、2-(パラフェニルフェニル)ベンゾチアゾール、2-(ベンゾチオフェン-2-イル)ピリジン等が挙げられる。

【0026】前記式(1)におけるBは対イオンであり、Bとして、具体的には、F<sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、I<sup>-</sup>等

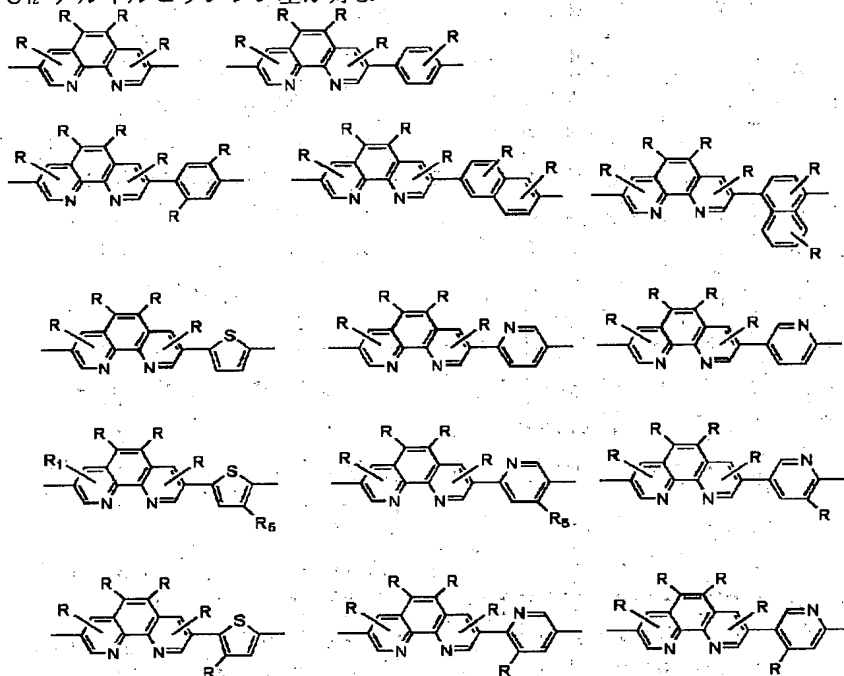
のハロゲンイオン、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{S O}_4^{2-}$ 、 $\text{PO}_3^-$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 等が挙げられる。

【0027】本発明の光電子素子に使用される高分子化合物は、さらに式(2)で示される繰返し単位を含むことができる。一般式(2)におけるArはアリーレン基または、2価の複素環基を表す。アリーレン基は、炭素数は通常6～60程度であり、具体的には、フェニレン基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルコキシフェニレン基( $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ は、炭素数1～12であることを示す。以下も同様である。)、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルフェニレン基、2、6-ナフチレン基、1、4-ナフチレン基、1、5-ナフチレン基などが例示され、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルコキシフェニレン基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルフェニレン基が好ましい。アリーレン基とは、芳香族炭化水素から、水素原子2個を除いた原子団であり、縮合芳香族多環をもつもの、独立したベンゼン環または縮合多環2個以上が直接またはビニレン等の基を介して結合したものが含まれる。

【0028】2価の複素環基は、炭素数は通常4～60程度であり、具体的には、チエニレン基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルチエニレン基、ピロリレン基、フリレン基、ピリジレン基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルピリジレン基などが例示され、チエニレン基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルチエニレン基、ピリジレン基、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ アルキルピリジレン基が好ま

20

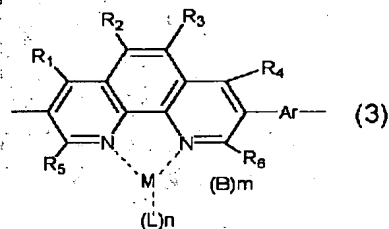
\*



ここに、Rはそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アリール基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アリールアルキル基、アリールアルコキシ基、アリールアルケニル基、アリールアルキニル基、置換シリル基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、1価の複素環基、カルボ

キシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表す。

【0029】本発明の光電子素子に使用される高分子化合物が、式(2)で示される繰返し単位を含むばあい、式(1)で示される繰返し単位と、式(2)で示される繰返し単位の結合態様はランダムでもブロックでも交互でもよいが、交互であることが好ましい。即ち本発明の光電子素子に使用される高分子化合物が、式(2)で示される繰返し単位を含むばあい、該高分子化合物は、下記式(3)の構造から実質的になることが好ましい。



(上式中、Ar、 $\text{R}_1\sim\text{R}_6$ 、M、L、Ar、mおよびnは前記と同じ意味を表す)

【0030】以下に上記式(3)の構造から、M、LおよびBを除いた部分の具体例を示す。

【0031】

キシル基、置換カルボキシル基またはシアノ基を表す。

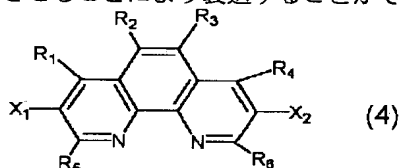
【0032】本発明の光電子素子に使用される高分子化合物は上記式(1)および(2)で示される繰返し単位以外の繰返し単位を含んでいてもよい。式(1)および(2)で示される繰返し単位の合計は通常全繰返し単位の1モル%以上100モル%以下であり、好ま

50

しくは10モル%以上90モル%以下であり、より好ましくは30モル%以上80モル%以下である。

【0033】一般式(1)および(2)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位の実例としては、例えば、WO99/13692号公開明細書、WO99/48160公開明細書、GB2340304A、WO00/53656公開明細書、WO01/19834公開明細書、WO00/55927公開明細書、GB2348316、WO00/46321公開明細書、WO00/06665公開明細書、WO99/54943公開明細書、WO99/54385公開明細書、US5777070、WO98/06773公開明細書、WO97/05184公開明細書、WO00/35987公開明細書、WO00/53655公開明細書、WO01/34722公開明細書、WO99/24526公開明細書、WO00/22027公開明細書、WO00/22026公開明細書、WO98/27136公開明細書、US573636、WO98/21262公開明細書、US5741921、WO97/09394公開明細書、WO96/29356公開明細書、WO96/10617公開明細書、EP0707020、WO95/07955公開明細書、特開2001-181618号公報、特開2001-123156号公報、特開2001-3045号公報、特開2000-351967号公報、特開2000-303066号公報、特開2000-299189号公報、特開2000-252065号公報、特開2000-136379号公報、特開2000-104057号公報、特開2000-80167号公報、特開平10-324870号公報、特開平10-114891号公報、特開平9-111233号公報、特開平9-45478号公報等に開示されているポリフルオレン、その誘導体および共重合体、ポリアリーレン、その誘導体および共重合体、ポリアリーレンビニレン、その誘導体および共重合体、芳香族アミンおよびその誘導体の(共)重合体に含まれている繰り返し単位が例示される。

【0034】本発明の光電子素子に使用される高分子化合物は例えば、下記式(4)で示されるモノマー化合物と、必要に応じ、該モノマー化合物と重合反応可能なモノマー化合物を反応させて重合体(以下、原料重合体とすることがある。)を得、該重合体とMを含む金属錯体とを反応させることにより製造することができる。



(上式中、Ar、R<sub>1</sub>～R<sub>6</sub>、M、Lおよびnは前記と同じ意味を表す。X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>はそれぞれ独立に重合可

能な基を表す)

この場合本発明の光電子素子に使用される高分子化合物の製造に使用する原料重合体の極限粘度数としては、0.05～2.0dl/gの範囲が好ましい。また、Mを含む金属錯体と(4)とを反応させて得られたモノマー化合物を上記式(4)の化合物のかわりに使用することもできる。本発明の光電子素子に使用される高分子化合物が前記式(1)の繰り返し単位に加えて、さらに式

(2)で示される繰り返し単位を含む場合には、その原料重合体は、原料として上記式(4)で示される化合物に加えて下記式(5)で示される化合物を使用して製造することができる。



(上式中、Arは前記と同じ意味を表す。Y<sub>1</sub>およびY<sub>2</sub>はそれぞれ独立に重合可能な基を表す)

【0035】上記式(4)および(5)における重合可能な基としては、例えば、ハロゲン原子、水素原子、水酸基、アシルオキシ基、硼酸基、硼酸エステル基、ハロゲン化メチル基、スルホニウム塩基、アルデヒド基、ホスホニウム塩基等が例示される。

【0036】本発明の光電子素子に使用される高分子化合物が、前記式(1)または(2)で示される繰り返し単位以外の繰り返し単位にビニレン基や三重結合を有しない場合には、該高分子化合物またはその原料重合体は、例えば該当するモノマーからSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法(Yamamoto重合)、FeCl<sub>3</sub>等の酸化剤により重合する方法、電気化学的に酸化重合する方法、あるいは適当な脱離基を有する中間体高分子の分解による方法などが例示される。

【0037】例えば、一般式(1)の繰り返し単位を有する高分子化合物の原料重合体は、上記式(4)で、X<sub>1</sub>およびX<sub>2</sub>がハロゲン原子であるモノマー化合物のゼロ価ニッケル錯体による脱ハロゲン化重合反応(Yamamoto重合)によって製造することができる。この重合反応には、モノマー化合物に対して0.1～3倍モルの0価ニッケルNi(0)錯体を用い、溶媒を用いて行うことが好ましい。0価ニッケル(Ni(0))錯体は、たとえばビス(1,5-シクロオクタジェン)ニッケルと、2,2'-ビピリジルとの混合物等の形態として用いることができる。該モノマー化合物としてのハロゲン化フェナントロリン化合物は、例えば文献;Tetrahedron Lett., 36巻, 3489-3490頁(1995).及び、Canadian Journal of Chemistry, 75巻, 1336-1339頁(1997).記載の方法により合成することができる。

【0038】この場合、重合に用いる溶媒としては、たとえばDMF(ジメチルホルムアミド)、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テト

10

20

30

40

50



ラメチルベンゼン、ブチルベンゼン、ナフタリン、テトラリン、ジイソプロピルエーテル、1, 4-ジオキサン、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等が挙げられ、トルエン、キシレン、テトラリン、テトラメチルベンゼンが好ましい。これらの有機溶媒を用いて、好ましくは20~80℃程度の温度で重合を行うことができる。また、ゼロ価ニッケル錯体は、反応系中において、たとえば亜鉛と2価ニッケル錯体の反応により調製したものをを用いてもよい。この場合ニッケル錯体は反応系中にある亜鉛等により繰り返し用いることができるので原料モノマー化合物に対するニッケル錯体の使用割合は、モル比として0.01~0.5程度の範囲でよい。

【0039】また、上記式(1)で示される繰り返し単位と、上記式(2)で示される繰り返し単位とを有する高分子化合物の原料重合体は、上記式(4)で、 $X_1$ および $X_2$ がハロゲン原子であるモノマー化合物と、上記式

(5)で $Y_1$ および $Y_2$ がハロゲン原子であるモノマー化合物を上記条件で反応させることにより製造することができる。この場合、通常ランダム共重合体が生成する。

【0040】また、上記式(1)で示される繰り返し単位と、上記式(2)で示される繰り返し単位とを有する高分子化合物の原料重合体は、一般式上記式(4)で、 $X_1$ および $X_2$ がハロゲン原子であるモノマー化合物と、上記式(5)で $Y_1$ および $Y_2$ がホウ酸基またはホウ酸エステル基であるモノマー化合物とのSuzukiカップリング；または上記式(4)で、 $X_1$ および $X_2$ がホウ酸基またはホウ酸エステル基であるモノマー化合物であるモノマー化合物と、上記式(5)で $Y_1$ および $Y_2$ がハロゲン原子であるモノマー化合物とのSuzukiカップリングで得ることができる。この場合、通常、前記式(3)で示される構造から実質的になる交互共重合体が生成する。

【0041】Suzukiカップリング反応の場合は、触媒として、例えばパラジウム〔テトラキス(トリフェニルホスフィン)〕、パラジウムアセテート類などを用い、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化バリウム等の無機塩基、トリエチルアミン等の有機塩基、フッ化セシウムなどの無機塩をモノマーに対して当量以上、好ましくは1~10当量加えて反応させる。無機塩を水溶液として、2相系で反応させてもよい。重合溶媒としては、重合を阻害しないものであれば特に限定されないが、N、N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ベンゼン、トルエン、キシレン、トリメチルベンゼン、テトラメチルベンゼン、ブチルベンゼン、ナフタリン、テトラリン、等が挙げられ、トルエン、キシレン、テトラリン、テトラメチルベンゼン、ジイソプロピルエーテル、1, 4-ジオキサン、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、tert-ブチルメチルエーテル等が挙げられ、高分子化合物に対する良溶媒である、トルエ

ン、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサンなどが好ましい。反応操作等は、例えば、特開2000-44544号公報に記載の方法に準じて行うことができる。

【0042】また、本発明の光電子素子に使用される高分子化合物またはその原料重合体が、一般式(1)または(2)で表される繰り返し単位以外の繰り返し単位にビニレン基を有する場合には、例えば特開平5-202355号公報に記載の方法が挙げられる。すなわち、アルデヒド基を有する化合物とホスホニウム塩基を有する化合物との、もしくはアルデヒド基とホスホニウム塩基とを有する化合物のWittig反応による重合、ビニル基を有する化合物とハロゲン原子を有する化合物との、もしくはビニル基とハロゲン原子とを有する化合物のHeck反応による重合、アルデヒド基を有する化合物とアルキルホスホネート基を有する化合物との、もしくはアルデヒド基とアルキルホスホネート基とを有する化合物のHorner-Wadsworth-Emmons法による重合、ハロゲン化メチル基を2つあるいは2つ以上有する化合物の脱ハロゲン化水素法による重縮合、スルホニウム塩基を2つあるいは2つ以上有する化合物のスルホニウム塩分解法による重縮合、アルデヒド基を有する化合物とアセトニトリル基を有する化合物との、もしくはアルデヒド基とアセトニトリル基とを有する化合物のKnoevenagel反応による重合などの方法、アルデヒド基を2つあるいは2つ以上有する化合物のMcMurry反応による重合などの方法が例示される。高分子化合物が主鎖に三重結合を有する場合には、例えば、Heck反応が利用できる。

【0043】これらのうち、Wittig反応による重合、Heck反応による重合、Horner-Wadsworth-Emmons法による重合、Knoevenagel反応による重合、およびSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法(Yamamoto重合)が、構造制御がしやすいので好ましい。さらに好ましくはSuzukiカップリング反応により重合する方法、Grignard反応により重合する方法、Ni(0)触媒により重合する方法である

【0044】Ni(0)触媒により重合する方法(Yamamoto重合)、Suzukiカップリング反応により重合する方法以外の重合方法について具体的に説明する。モノマーとなる、式(4)、(5)等の重合可能な基を複数有する化合物を、必要に応じ、有機溶媒に溶解し、例えばアルカリや適当な触媒を用い、有機溶媒の融点以上沸点以下で、反応させることができる。例えば、“オルガニックリアクションズ(Organic Reactions)”，第14巻，270-490頁，ジョン Wiley アンド サンズ(John Wiley & Sons, Inc.)，1965年，“オルガニックリアクションズ(Organic Reaction

s)”,第27巻,345-390頁,ジョンワイリー  
アンドサンズ(John Wiley & Sons, Inc.),1982年,“オルガニック シンセシス  
(Organic Syntheses)”,コレクティ  
ブ第6巻(Collective Volume V  
I),407-411頁,ジョンワイリー アンド サ  
ンズ(John Wiley & Sons, Inc.),  
1988年,ケミカル レビュー(Chem. Re  
v.),第95巻,2457頁(1995年),ジャー  
ナル オブ オルガノメタリック ケミストリー(J.  
Organomet. Chem.),第576巻,14  
7頁(1999年),ジャーナル オブ プラクティカル  
ケミストリー(J. Prakt. Chem.),第  
336巻,247頁(1994年),マクロモレキュ  
ラー ケミストリー マクロモレキュラー シンポジウム  
(Makromol. Chem., Macromol.  
Symp.),第12巻,229頁(1987年)など  
に記載の公知の方法を用いることができる。

【0045】有機溶媒としては、用いる化合物や反応に  
よっても異なるが、一般に副反応を抑制するために、用  
いる溶媒は十分に脱酸素処理を施し、不活性雰囲気化で  
反応を進行させることが好ましい。また、同様に脱水処  
理を行うことが好ましい。但し、Suzukiカップリ  
ング反応のような水との2相系での反応の場合にはその  
限りではない。

【0046】反応させるために適宜アルカリや適当な触  
媒を添加する。これらは用いる反応に応じて選択すれば  
よい。該アルカリまたは触媒は、反応に用いる溶媒に十  
分に溶解するものが好ましい。アルカリまたは触媒を混  
合する方法としては、反応液をアルゴンや窒素などの不  
活性雰囲気下で攪拌しながらゆっくりとアルカリまたは  
触媒の溶液を添加するか、逆にアルカリまたは触媒の溶  
液に反応液をゆっくりと添加する方法が例示される。

【0047】高分子化合物を光電子素子に用いる場合、  
その純度が素子の性能に影響を与えるため、重合前のモ  
ノマーを蒸留、昇華精製、再結晶等の方法で精製したの  
ちに重合することが好ましい。また重合後、再沈精製、  
クロマトグラフィーによる分別等の純化処理をすること  
が好ましい。

【0048】本発明の光電子素子は、上述の式(1)で  
示される繰り返し単位を含む高分子化合物を用いたもの  
である。本発明の光電子素子は、通常は式(1)で示さ  
れる繰り返し単位を含む高分子化合物を含む層を有す  
る。該層中の式(1)で示される繰り返し単位を含む高  
分子化合物の含有量は好ましくは1~99重量%程度であ  
る。本発明の光電子素子としては、発光素子、スイッチ  
ング素子、光電変換素子、太陽電池、光電特性を利用し  
た光センサー等が挙げられる。

【0049】本発明の一態様である発光素子について説  
明する。本発明の発光素子は、陽極および陰極からなる

電極間に発光層を有する。本発明の発光素子には、発光  
層以外に、正孔輸送層、電子輸送層、正孔注入層、電子  
注入層を有していてもよい。ここに、正孔輸送層とは、  
正孔を輸送する機能を有する層をいい、電子輸送層と  
は、電子を輸送する機能を有する層をいう。なお、電子  
輸送層と正孔輸送層を総称して電荷輸送層と呼ぶ。発光  
層、正孔輸送層、電子輸送層は、それぞれ独立に2層以  
上用いてもよい。ここに正孔輸送層および/または電子  
輸送層は、2層以上であってもよい。

【0050】すなわち、本発明の発光素子としては、陽  
極および陰極からなる電極間に、陽極に接して正孔注入  
層を有し、さらに発光層を有する素子(例えば、下記a))  
のほかに、例えば、正孔注入層と発光層との間に、該発  
光層に隣接して正孔輸送層を設けた発光素子(例えば、下  
記b));陰極と発光層との間に、該発光層に隣接して  
電子輸送層を設けた発光素子(例えば、下記c));陰極  
と発光層との間に、該発光層に隣接して電子輸送層を設  
け、正孔輸送層と発光層との間に、該発光層に隣接して  
正孔輸送層を設けた発光素子(例えば、下記d));等  
が挙げられる。

【0051】a)陽極/正孔注入層/発光層/陰極

b)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/陰極

c)陽極/正孔注入層/発光層/電子輸送層/陰極

d)陽極/正孔注入層/正孔輸送層/発光層/電子輸送  
層/陰極

(ここで、/は各層が隣接して積層されていることを示  
す。以下同じ。)

【0052】式(1)で示される繰り返し単位を含む高  
分子化合物は、発光層や電荷輸送層、電荷注入層に使用  
することができる。この場合に該高分子化合物を単独で  
用いても良く、それぞれの層に本高分子以外の発光材  
料、電荷輸送材料、電荷注入材料を一種以上混合して  
用いて良い。本高分子化合物を発光層に用いる場合、発  
光層に、本高分子化合物以外にさらに正孔輸送性材料、  
電子輸送性材料、本高分子化合物以外の発光材料から選  
ばれる材料を一種以上含んでいてもよい。

【0053】本発明の発光素子が有する発光層の膜厚と  
しては、該発光層に用いる材料によって最適値が異な  
り、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択す  
ればよいが、少なくともピンホールが発生しないような  
厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高  
くなり好ましくない。従って、該発光層の膜厚として  
は、例えば1nm~1μmであり、好ましくは10nm  
~300nmであり、さらに好ましくは20nm~15  
0nmである。

【0054】該発光層は、発光材料として低分子蛍光体  
を用いる場合には、例えば、真空蒸着や高分子バインダ  
ーとの混合溶液からの製膜により形成することができ  
る。

【0055】また、発光材料として、上記式(1)で示

される繰り返し単位を含む高分子化合物を用いる場合には、該高分子化合物を含む溶液から製膜することができる。溶液から製膜する場合には、上記の正孔注入層と同様の製膜方法が採用される。発光材料を溶液から成膜する際に用いる溶媒としては、上記式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物や高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。具体的には、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒やトルエン、キシレン、メシチレン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、*n*-ブチルベンゼン等の芳香族化合物系溶媒などがより好適に使用される。

【0056】本発明の発光素子が正孔輸送層を有する場合、該正孔輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該正孔輸送層の膜厚としては、例えば1 nm~1 μmであり、好ましくは2 nm~300 nmであり、さらに好ましくは5 nm~200 nmである。

【0057】本発明の発光素子が電子輸送層を有する場合、該電子輸送層の膜厚としては、用いる材料によって最適値が異なり、駆動電圧と発光効率が適度な値となるように選択すればよいが、少なくともピンホールが発生しないような厚さが必要であり、あまり厚いと、素子の駆動電圧が高くなり好ましくない。従って、該電子輸送層の膜厚としては、例えば1 nm~1 μmであり、好ましくは2 nm~300 nmであり、さらに好ましくは5 nm~200 nmである。

【0058】本発明の発光素子に用いる正孔輸送性材料、電子輸送性材料としては公知の低分子化合物や高分子化合物が使用できるが、高分子化合物を用いることが好ましい。正孔輸送性材料、および電子輸送性材料の具体例として、高分子化合物としてはWO99/13692号公開明細書、WO99/48160公開明細書、GB2340304A、WO00/53656公開明細書、WO01/19834公開明細書、WO00/55927公開明細書、GB2348316、WO00/46321公開明細書、WO00/06665公開明細書、WO99/54943公開明細書、WO99/54385公開明細書、US5777070、WO98/06773公開明細書、WO97/05184公開明細書、WO00/35987公開明細書、WO00/53655公開明細書、WO01/34722公開明細書、WO99/24526公開明細書、WO00/22027公開明細書、WO00/22026公開明細書、WO98/27136公開明細書、US573636、WO98/21262公開明細書、US5741921、WO97/09394公開明細書、WO96/29356

公開明細書、WO96/10617公開明細書、EP0707020、WO95/07955公開明細書、特開2001-181618号公報、特開2001-123156号公報、特開2001-3045号公報、特開2000-351967号公報、特開2000-303066号公報、特開2000-299189号公報、特開2000-252065号公報、特開2000-136379号公報、特開2000-104057号公報、特開2000-80167号公報、特開平10-324870号公報、特開平10-114891号公報、特開平9-111233号公報、特開平9-45478号公報等に開示されているポリフルオレン、その誘導体および共重合体、ポリアリーレン、その誘導体および共重合体、ポリアリーレンビニレン、その誘導体および共重合体、芳香族アミンおよびその誘導体の(共)重合体が例示される。

【0059】高分子化合物の正孔輸送性材料としては、上記に例示した文献に記載のものがより好適に用いられるが、それ以外的高分子化合物、例えば、ポリビニルカルバゾールもしくはその誘導体、ポリシランもしくはその誘導体、側鎖もしくは主鎖に芳香族アミンを有するポリシロキサン誘導体、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリピロールもしくはその誘導体、またはポリ(2, 5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体なども利用可能である。また、低分子化合物の正孔輸送性材料としてはピラゾリン誘導体、アリアルアミン誘導体、スチルベン誘導体、トリフェニルジアミン誘導体が例示される。

【0060】高分子化合物の電子輸送性材料としては、上記に例示した文献に記載のもの以外に、ポリキノリンもしくはその誘導体、ポリキノキサリンもしくはその誘導体を使用してもよい。また、低分子化合物の電子輸送性材料としては、オキサジアゾール誘導体、アントラキノジメタンもしくはその誘導体、ベンゾキノロンもしくはその誘導体、ナフトキノロンもしくはその誘導体、アントラキノロンもしくはその誘導体、テトラシアノアンスラキノジメタンもしくはその誘導体、フルオレノン誘導体、ジフェニルジシアノエチレンもしくはその誘導体、ジフェノキノロン誘導体、または8-ヒドロキシキノリンもしくはその誘導体の金属等が例示される。特開昭63-70257号公報、同63-175860号公報、特開平2-135359号公報、同2-135361号公報、同2-209988号公報、同3-37992号公報、同3-152184号公報に記載されている正孔輸送性材料や電子輸送材料等が好適に利用できる。

【0061】上記正孔輸送層や電子輸送層は、それぞれ、正孔輸送性材料や電子輸送性材料を用いて製膜する。正孔輸送性材料や電子輸送性材料が低分子化合物の場合には、真空蒸着や高分子バインダーとの混合溶液からの製膜が例示され、高分子化合物の場合には溶液や溶

融状態から製膜することができる。

【0062】高分子化合物や正孔輸送性材料を溶液から成膜する場合、該溶液に用いる溶媒としては、その材料を溶解させるものであれば特に制限はない。具体的には、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒やトルエン、キシレン、メシチレン、1, 2, 3, 4-テトラメチルベンゼン、*n*-ブチルベンゼン等の芳香族化合物系溶媒などが好適に使用される。正孔輸送層を溶液から成膜する場合に用いる溶媒としては、正孔輸送性材料や、必要により使用される高分子バインダーを溶解させるものであれば特に制限はない。該溶媒として、クロロホルム、塩化メチレン、ジクロロエタン等の塩素系溶媒、テトラヒドロフラン等のエーテル系溶媒、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン系溶媒、酢酸エチル、酢酸ブチル、エチルセルソルブアセテート等のエステル系溶媒が例示される。

【0063】電子輸送層の成膜法としては特に制限はないが、低分子電子輸送性材料では、粉末からの真空蒸着法、または溶液、もしくは熔融状態からの成膜による方法が、高分子電子輸送性材料では溶液または熔融状態からの成膜による方法がそれぞれ例示される。溶液または熔融状態からの成膜時には、高分子バインダーを併用してもよい。

【0064】正孔輸送性材料や電子輸送性材料に必要な応じ混合する高分子バインダーとしては、電荷輸送を極度に阻害しないものが好ましく、また、可視光に対する吸収が強いものが好適に用いられる。該高分子バインダーとして、ポリ(N-ビニルカルバゾール)、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体、ポリ(p-フェニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリ(2, 5-チエニレンビニレン)もしくはその誘導体、ポリカーボネート、ポリアクリレート、ポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、またはポリシロキサンなどが例示される。

【0065】本発明の発光素子は、陽極、陰極、発光層、正孔注入層、正孔輸送層及び電子輸送層以外の層を有していてもよい。このような層としては、例えば、電子注入層、膜厚10nm以下の絶縁層(界面の密着性向上や混合の防止等のために電荷輸送層や発光層の界面に設ける薄いバッファ層)があげられる。ここに、陰極に隣接して設けた層であって、陰極からの電子注入効率を改善する機能を有し、素子の駆動電圧を下げる効果を有するものを電子注入層という。積層する層の順番や数、および各層の厚さについては、発光効率や素子寿命を勘案して適宜用いることができる。

【0066】電子注入層の具体的な例としては、陰極と発光層または電子輸送層との間に設けられ、陰極材料の仕事関数と発光層に含まれる発光材料の電子親和力また

は電子輸送層に含まれる電子輸送性材料との中間の値の電子親和力を有する材料を含む層などが好適に使用される。

【0067】上記電子注入層が導電性高分子を含む層の場合、該層は陰極と発光層との間に該電極に隣接して設けられる。該導電性高分子の電気伝導度は、 $10^{-7}$  S/cm以上 $10^3$  S/cm以下であることが好ましく、発光画素間のリーク電流を小さくするためには、 $10^{-5}$  S/cm以上 $10^2$  S/cm以下がより好ましく、 $10^{-5}$  S/cm以上 $10^1$  S/cm以下がさらに好ましい。通常は該導電性高分子の電気伝導度を $10^{-5}$  S/cm以上 $10^3$  S/cm以下とするために、該導電性高分子に適量のイオンをドーピングする。ドーピングするイオンの種類は、カチオンであり、その例としては、リチウムイオン、ナトリウムイオン、カリウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオンなどが例示される。電子注入層の膜厚としては、例えば1nm~150nmであり、2nm~100nmが好ましい。

【0068】電子注入層の成膜方法としては、溶液から成膜することが例示され、この溶液を塗布後乾燥により溶媒を除去するだけでよく、製造上非常に有利である。溶液からの成膜方法としては、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビアコート法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイアーバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、オフセット印刷法、インクジェットプリント法等の塗布法を用いることができる。また電子注入材料は、エマルジョン状で水やアルコールに分散させたものも溶液と同様な方法で、成膜することができる。

【0069】陰極に接して設ける10nm以下の絶縁層としては、金属フッ化物や金属酸化物、または有機絶縁材料等が挙げられ、アルカリ金属あるいはアルカリ土類金属等の金属フッ化物や金属酸化物が好ましい。絶縁層に用いる無機化合物の成膜方法には真空蒸着法が例示される。

【0070】本発明の発光素子を形成する基板は、電極や該素子の各層を形成する際に変化しないものであればよく、例えばガラス、プラスチック、高分子フィルム、シリコン基板などが例示される。不透明な基板の場合には、反対の電極が透明または半透明であることが好ましい。

【0071】本発明の光電子素子が有する陽極および陰極のうち、通常は、その少なくとも一方が透明または半透明であり、陽極側が透明または半透明であることが好ましい。該陽極の材料としては、導電性の金属酸化物、半透明の金属等が用いられる。具体的には、酸化インジウム、酸化亜鉛、酸化スズ、およびそれらの複合体であるインジウム・スズ・オキシド(ITO)、インジウム・亜鉛・オキシド等からなる導電性ガラス(NE S

Aなど)や、金、白金、銀、銅等が用いられ、ITO、インジウム・亜鉛・オキシド、酸化スズが好ましい。また、該陽極として、ポリアニリンもしくはその誘導体、ポリチオフェンもしくはその誘導体などの有機の透明導電膜を用いてもよい。

【0072】陽極の膜厚は、光の透過性と電気伝導度とを考慮して、適宜選択することができるが、例えば10nm~10μmであり、好ましくは20nm~1μmであり、さらに好ましくは50nm~500nmである。

【0073】陽極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、メッキ法等が挙げられる。

【0074】本発明の発光素子で用いる陰極の材料としては、仕事関数の小さい材料が好ましい。例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、アルミニウム、スカンジウム、バナジウム、亜鉛、イットリウム、インジウム、セリウム、サマリウム、ユーロビウム、テルビウム、イッテルビウムなどの金属、およびそれらのうち2つ以上の合金、あるいはそれらのうち1つ以上と、金、銀、白金、銅、マンガン、チタン、コバルト、ニッケル、タングステン、錫のうち1つ以上との合金、グラファイトまたはグラファイト層間化合物等が用いられる。合金の例としては、マグネシウム-銀合金、マグネシウム-インジウム合金、マグネシウム-アルミニウム合金、インジウム-銀合金、リチウム-アルミニウム合金、リチウム-マグネシウム合金、リチウム-インジウム合金、カルシウム-アルミニウム合金などが挙げられる。陰極を2層以上の積層構造としてもよい。

【0075】陰極の膜厚は、電気伝導度や耐久性を考慮して、適宜選択することができるが、例えば10nmから10μmであり、好ましくは20nm~1μmであり、さらに好ましくは50nm~500nmである。

【0076】陰極の作製方法としては、真空蒸着法、スパッタリング法、金属薄膜を熱圧着するラミネート法等が用いられる。

【0077】陰極作製後、発光素子を保護する保護層を装着していてもよい。該発光素子を長期安定的に用いるためには、素子を外部から保護するために、保護層および/または保護カバーを装着することが好ましい。

【0078】該保護層としては、高分子化合物、金属酸化物、金属窒化物、金属窒酸化物、金属フッ化物、金属ホウ化物などを用いることができる。また、保護カバーとしては、ガラス板、表面に低透水性処理を施したプラスチック板などを用いることができ、該カバーを熱硬化樹脂や光硬化樹脂で素子基板と貼り合わせて密閉する方法が好適に用いられる。スペーサーを用いて空間を維持すれば、素子が破損するのを防ぐことが容易である。該空間に窒素やアルゴンのような不活性なガスを封入す

ば、陰極の酸化を防止することができ、さらに酸化バリウム、酸化カルシウム等の乾燥剤を該空間内に設置することにより製造工程で吸着した水分が素子の性能を低下させるのを制することが容易となる。これらのうち、いずれか1つ以上の方策をとることが好ましい。

【0079】本発明の発光素子は、面状光源、セグメント表示装置、ドットマトリクス表示装置、液晶表示装置のバックライト等として用いることができる。

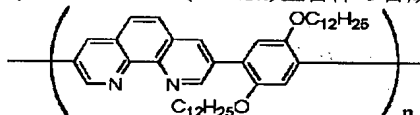
【0080】本発明の発光素子を用いて面状の発光を得るためには、面状の陽極と陰極が重なり合うように配置すればよい。また、パターン状の発光を得るためには、前記面状の発光素子の表面にパターン状の窓を設けたマスクを設置する方法、非発光部の有機物層を極端に厚く形成し実質的に非発光とする方法、陽極または陰極のいずれか一方、または両方の電極をパターン状に形成する方法がある。これらのいずれかの方法でパターンを形成し、いくつかの電極を独立にOn/OFFできるように配置することにより、数字や文字、簡単な記号などを表示できるセグメントタイプの表示素子が得られる。更に、ドットマトリクス素子とするためには、陽極と陰極をともにストライプ状に形成して直交するように配置すればよい。複数の種類の発光色の異なる重合体を塗り分ける方法や、カラーフィルターまたは蛍光変換フィルターを用いる方法により、部分カラー表示、マルチカラー表示が可能となる。ドットマトリクス素子は、パッシブ駆動でも、アモルファスシリコンや低温ポリシリコンを用いた薄膜トランジスタなどと組み合わせたアクティブ駆動でもよい。これらの表示素子は、コンピュータ、テレビ、携帯端末、携帯電話、カーナビゲーション、ビデオカメラのビューファインダーなどの表示装置として用いることができる。さらに、前記面状の発光素子は、自発光薄型であり、液晶表示装置のバックライト用の面状光源、あるいは面状の照明用光源として好適に用いることができる。また、フレキシブルな基板を用いれば、曲面状の光源や表示装置としても使用できる。

【0081】つぎに、本発明の光電子素子の別の態様であるスイッチング素子について説明する。本発明のスイッチング素子としては、ソース電極、ドレイン電極に上記式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物を含む薄膜が形成され、それに対向する絶縁膜および該絶縁膜の該高分子化合物薄膜と反対側に設けられたゲート電極を有する電界効果型トランジスタまたは、ソース電極とドレイン電極に挟まれた該高分子化合物を含む薄膜が形成され、該薄膜に埋め込まれたゲート電極を有する静電誘導型トランジスタが例示される。これらのスイッチング素子の作成方法としては、特許第2609366号公報に記載されたと類似の方法が例示される。具体的には、ソース電極とドレイン電極を有する基板上に、該高分子化合物の薄膜を形成し、その後、絶縁膜とゲート電極を形成する方法やゲート電極とそれを覆うように

絶縁膜を有する基板上に高分子薄膜を形成した後に、ソース電極、ドレイン電極を形成する方法が例示される。また、静電誘導型トランジスタでは、ソース電極を有する基板上に第一の高分子薄膜を形成し、その上にゲード電極を形成し、ついで第二の高分子薄膜を形成し、その上に、ドレイン電極を形成する方法が例示される。この場合、第一の高分子薄膜と第二の高分子薄膜は同一の高分子化合物でもよいが、異なる高分子化合物でもよい。さらに、二つの高分子薄膜の内少なくとも一方に高分子化合物が含まれていればよい。これらの高分子薄膜はさらに一層以上の層が積層されていてもよく、それらは同一の高分子化合物を含む層を積層してもよく、異なる材料を含む層を積層してもよい。高分子薄膜の製膜方法は特に制限はないが、発光素子で例示したものが好適に利用できる。

【0082】つぎに、本発明の別の態様である光電変換素子について説明する。少なくとも一方が透明または半透明な二組の電極間に上記式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物を含む層を挟持させた素子や基板上に製膜した上記式(1)で示される繰り返し単位を含む高分子化合物を含む層上に形成した一組の櫛形電極を有する素子が例示される。特性を向上するために、フ\*

P(PhPhen)<sub>n</sub> 重合体;



2,5-ジドデシロキシベンゼン-1,4-ビス(2,2-ジメチルトリメチレンボロネート)はMacromol. Chem. Phys., 195巻, 1933-1952頁(1994)記載の方法により下記のようにして合成した。窒素置換した500 mLのシュレンク管に上記の1, 4-ジブプロモ-2, 5-ジドデシロキシベンゼン(14.0 g, 23.2 mmol)を入れ、240 mLの脱水THFと150 mLの脱水エーテルを加えて完全に溶解させた。溶液を-78℃まで冷却した後、ブチルリチウムヘキサン溶液(1.57M, 59 mL)を1時間かけて滴下し、その温度で2時間攪拌した。反応溶液を一旦室温まで戻した後、再び-78℃まで冷却してからトリメチルボレート(26mL)を1時間かけて滴下した。滴下後、反応溶液を室温まで戻し、そのまま一晩攪拌した。反応溶液を塩酸水溶液(2 M)中に注ぎ込み、一晩攪拌することにより加水分解を行った。生成した白色の固体をろ別してアセトンに溶解させ、再度塩酸水溶液(2 M)中に注ぐことによって、ジボロン酸を得た。この粗生成物を200 mLの脱水THFに溶解させ、2, 2-ジメチルー1, 3-プロパンジオール(4.82 g, 46.3 mmol)を加えて60℃で15時間攪拌することにより、エステル化を行った。溶媒を減圧下で留去し、メタノールで洗浄して未反応のジオールを除去した。ヘキサンからの再結晶により精製し、減圧乾燥を行い、目的物を白色固体として収率55%で得た。Anal. Calcd for C<sub>40</sub>H<sub>72</sub>O<sub>6</sub>B<sub>2</sub>: C, 71.64%; H, 10.82%; N, 0%. Found: C,

\* ラーレンやカーボンナノチューブ等を混合してもよい。光電変換素子の製造方法としては、特許第3146296号公報に記載の方法が例示される。具体的には、第一の電極を有する基板上に高分子薄膜を形成し、その上に第二の電極を形成する方法、基板上に高分子薄膜を形成して、その上に一組の櫛形電極を形成する方法、基板上に形成した一組の櫛形電極の上に高分子薄膜を形成する方法が例示される。第一または第二の電極のうち一方が透明または半透明である。高分子薄膜の形成方法やフラーレンやカーボンナノチューブを混合する方法については特に制限はないが、発光素子で例示したものが好適に利用できる。

【0083】太陽電池や光電導性を利用した光センサーはこのような光電変換素子の具体的応用例である。

【0084】本発明の光電子素子は、従来の光電子素子では不十分であった特性を、十分に発揮し得る。

【0085】

【実施例】以下、本発明をさらに詳細に説明するために実施例を示すが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0086】参考例1

<P(PhPhen)重合体の合成>

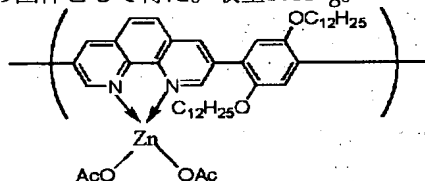
71.89%; H, 10.48%; N, 0%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.08 (s, 2H, aromatic-H), 3.93 (t, J=6.8 Hz, 4H, -OCH<sub>2</sub>-), 3.76 (s, 8H, -BOCH<sub>2</sub>-), 1.77-1.26 (m, 40 OH, -CH<sub>2</sub>-), 1.05 (s, 12H, -CCH<sub>3</sub>), 0.88 (t, J=6.4 Hz, 6H, -CH<sub>3</sub>).

【0087】窒素置換した100 mLのシュレンク管に、モノマーである3,8-ジブプロモ-1,10-フェナントロリン(2.0 mmol)、と2,5-ジドデシロキシベンゼン-1,4-ビス(2,2-ジメチルトリメチレンボロネート)(2.0 mmol)を秤り取り、40 mLの脱水THFを加えて溶解させた。これに不活性ガスでパージした炭酸水素ナトリウム水溶液(1M, 20 mL)を加え、さらに10分間パージした。これにPd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(0.04 mmol)のTHF溶液(5 mL)を滴下し、窒素気流下60℃で72時間攪拌した。反応溶液をメタノールに注ぎ込み、蒸留水、メタノール、アセトンで洗浄した後、クロロホルムに溶解させメタノールに再沈殿することで精製し、減圧乾燥を行い、収率91%でポリマーを得た。Anal. Calcd for Br-(C<sub>42</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-H: C, 79.27%; H, 9.21%; N, 4.40%; Br, 2.09%. Found: C, 78.84%; H, 8.56%; N, 4.41%; Br, 2.49%. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 9.43 (br, 2H, phen-2,9-H), 8.45 (br, 2H, phen-4,7-H), 7.79 (br, 2H, phen-5,6-H), 7.00 (br, 2H, phen-H), 4.14 (br, 4H, -OCH<sub>2</sub>-), 2.06-1.25 (m, 20H, -CH<sub>2</sub>-), 0.87 (br, 6H, -CH<sub>3</sub>). P(PhPhen)重合体について、

ウペローデ型粘度計を用いて極限粘度数を測定したところ、 $0.20 \text{ dl/g}$ であった。なお測定はクロロベンゼン中 $28^\circ\text{C}$ で行った。ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算の数平均分子量は2100、重量平均分子量は2800であった。なお溶媒としてはテトラヒドロフランを用いた。(P(PhPhen)重合体はGPCでは分子量が実際より小さめに見積もられる可能性がある)。

#### 【0088】参考例2

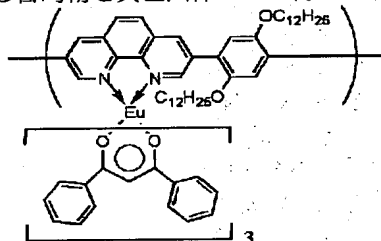
<高分子化合物1の合成>窒素置換した50 mLのシュレンク管に、参考例1で得たP(PhPhen)重合体(0.12 g)を秤り取り、脱水THF(10 mL)を加えて溶解させた。酢酸亜鉛二水和物(0.03 g)をメタノール(5 mL)に溶解させ、反応溶液に滴下した。室温で12時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去し、得られた固体をメタノールで洗浄した。減圧乾燥を行い、下記構造を有する目的物をオレンジ色の固体として得た。収量0.18 g。



蛍光スペクトルおよびIRスペクトルにより、金属錯体構造が形成されていることを確認した。

#### 【0089】参考例3

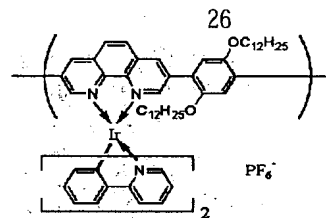
<高分子化合物2の合成>窒素置換した50 mLのシュレンク管に、参考例1で得たP(PhPhen)(0.25 g)、ジベンゾイルメタン(0.27 g)を秤り取り、脱水THF(20 mL)を加えて溶解させてから、トリエチルアミン(0.2 g)を加えた。さらに、塩化ユーロピウム六水和物(0.15 g)をメタノール(5 mL)に溶解させ、反応溶液に滴下した。 $50^\circ\text{C}$ で4時間攪拌した後、溶媒を減圧下で留去し、得られた固体をメタノールで洗浄した。減圧乾燥を行い、下記構造を有する目的物を黄色固体として得た。収量0.30 g。



蛍光スペクトルおよびIRスペクトルにより、金属錯体構造が形成されていることを確認した。

#### 【0090】参考例4

<高分子化合物3の合成>



窒素置換した50 mLのシュレンク管に、参考例1で得たP(PhPhen)(0.25 g)、Tetrakis(2-phenylpyridine- $\text{C}^2$ ,  $\text{N}^1$ ')(m-dichloro)diiridium(III) ( $[\text{Ir}(\text{ppy})_2\text{Cl}]_2$ ; 0.21 g; 文献J. Am. Chem. Soc., 123巻, 4304-4312頁(2001)記載の方法により合成)を秤り取り、脱水THF(30 mL)を加えて窒素気流下で4時間還流した。次に、 $\text{NaPF}_6$ (0.20 g)をメタノール(5 mL)に溶解させ、反応溶液に滴下した。溶媒を減圧下で留去し、得られた固体をメタノールで洗浄した。減圧乾燥を行い、下記構造を有する目的物を黄色固体として得た。収量0.36 g。蛍光スペクトルおよびIRスペクトルにより、金属錯体構造が形成されていることを確認した。

#### 【0091】参考例5

<高分子化合物4の合成>2, 7-ジブromo-9, 9-ジオクチルフルオレン(26.32 g, 0.0480 mol)、2, 7-ジブromo-9, 9-ジイソペンチルフルオレン(5.6 g, 0.0121 mol)および2, 2'-ビピリジル(2.2 g, 0.141 mol)を脱水したテトラヒドロフラン1600 mLに溶解した後、窒素でバブリングして系内を窒素置換した。窒素雰囲気下において、この溶液に、ビス(1, 5-シクロオクタジエン)ニッケル(0) ( $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ ; 40.01 g, 0.145 mol)を加え、 $60^\circ\text{C}$ まで昇温し、8時間反応させた。反応後、この反応液を室温(約 $25^\circ\text{C}$ )まで冷却し、25%アンモニア水200 mL/メタノール1200 mL/イオン交換水1200 mL混合溶液中に滴下して30分間攪拌した後、析出した沈殿をろ過して風乾した。その後、トルエン1100 mLに溶解させてからろ過を行い、ろ液をメタノール3300 mLに滴下して30分間攪拌した。析出した沈殿をろ過し、メタノール1000 mLで洗浄した後、5時間減圧乾燥した。得られた重合体の収量は20.47 gであった。得られた重合体を高分子化合物4と呼ぶ。高分子化合物4のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定したポリスチレン換算の数平均分子量 $M_n = 6.0 \times 10^4$ 、重量平均分子量 $M_w = 1.5 \times 10^5$ であった。なお溶媒としてはクロロホルムを用いた。なお高分子化合物4は、トルエン、クロロホルムなどの溶媒に易溶であった。

#### 【0092】実施例1

スパッタ法により150 nmの厚みでITO膜を付けたガラス基板に、ポリ(エチレンジオキシチオフエン)/ポリスチレンスルホン酸の溶液(バイエル社、Baytron P)を用いてスピコートにより50 nmの厚み



で成膜し、ホットプレート上で200℃で10分間乾燥した。次に、上記参考例2で得た高分子化合物1を0.7wt%となるように調製したクロロホルム溶液を用いてスピンコートにより1200rpmの回転速度で成膜した。さらに、これを減圧下80℃で1時間乾燥した後、フッ化リチウムを約4nmを蒸着し、陰極として、カルシウムを約20nm、次いでアルミニウムを約50nm蒸着して、EL素子を作製した。なお真空度が、 $1 \times 10^{-4}$  Pa以下に到達したのち、金属の蒸着を開始した。得られた素子に電圧を印加することにより、高分子化合物1からの604nmにピークを有するEL発光が得られた。該素子は、約22.3Vで0.5cd/m<sup>2</sup>の発光を示した。

#### 【0093】実施例2

高分子化合物2と高分子化合物4を用いた以外は実施例1と同様に、素子を得た。このとき高分子化合物2の混合量は29.9wt%で、これらの材料の0.99wt%クロロホルムを調製し、1200rpmでスピンコート、製膜した。得られた素子に電圧を印加することによりEL発光が得られた。

#### 【0094】実施例3

高分子化合物1のかわりに高分子化合物3を用い、その0.9wt%クロロホルム溶液を用いた以外は実施例1\*

\*と同様にして素子を得た。得られた素子に電圧を印加することにより、620nmにピークを有するEL発光を得た。該素子は21.1Vで100cd/m<sup>2</sup>を超えた。

#### 【0095】実施例4

実施例3の高分子化合物3の代わりに高分子化合物3と高分子化合物4とを混合したものを用いた以外は、同様の素子を得た。このときの高分子化合物3の混合量は29.7wt%であった。得られた素子に電圧を印加することにより、584nmにピークを有するEL発光が得られた。該素子は約22.7Vで8.5cd/m<sup>2</sup>の発光を示した。

#### 【0096】

【発明の効果】本発明の光電子素子は、フェナントロリン骨格を有する金属錯体構造を持つ高分子化合物を用いた光電子素子であり、該素子における該化合物からなる層を塗布法により形成しうる。本発明の光電子素子である発光素子やスイッチング素子は、液晶ディスプレイのバックライトまたは照明用としての曲面状や平面状の光源、セグメントタイプの表示素子、ドットマトリックスのフラットパネルディスプレイ等の装置に好ましく使用できる。さらに、太陽電池や光センサーとしても好ましく用いることができる。

### フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード(参考)

H 0 1 L 31/08

H 0 5 B 33/22

D

51/10

H 0 1 L 31/04

D

H 0 5 B 33/22

31/08

T

(72)発明者 安田 琢磨

神奈川県横浜市瀬谷区五貫目18-10 S・

アルカディアドリーム A-101

(72)発明者 関根 千津

茨城県つくば市北原6 住友化学工業株式

会社内

Fターム(参考) 2H091 FA44Z FB02

3K007 AB18 CC00 DB03 FA01

4J032 BA15 BA17 BB08

5F051 AA11

5F088 AB11